## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

61-296358

(43) Date of publication of application: 27.12.1986

(51)Int.CI.

G03G 5/07

(21)Application number : **60-137686** 

(71)Applicant: TOSHIBA CORP

(22)Date of filing:

26.06.1985

(72)Inventor: SUGIYAMA MASAMI

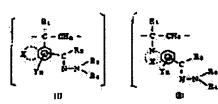
**NAKAJIMA YUKO** 

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the photosensitivity, stability to light, heat and ozone, durability, electrostatic charging characteristics and residual potential characteristics by forming a photosensitive layer contg. a vinyl polymer having specified structural

units in the principal chain.



CONSTITUTION: A photosensitive layer contg. a vinyl polymer having structural units represented by formula I or II in the principal chain is formed to obtain an electrophotographic sensitive body. This sensitive body may be a sensitive body contg. a charge generating material added to a chargetransfer complex, a sensitive body contg. a resin-dye eutectic complex and an org. photoconductive material as the principal components or a separated function type sensitive body consisting of a charge

generating layer and a charge transferring layer. The sensitive body has small exposure by which the surface potential attenuates to half it's instial value and has superior photosensitivity characteristics as well as a low rate of dark attenuation, large electrostatic charging capacity and superior electrostatic charging characteristics.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩特許出願公開

## ☞ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭61 - 296358

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和61年(1986)12月27日

G 03 G 5/07

101

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

②発明の名称 電子写真感光体

到特 顧 昭60−137686

**郊出** 願 昭60(1985)6月26日

 成発 明 者
 杉 山
 政 美

 成発 明 者
 中 嶋
 祐 子

川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内 川崎市幸区堀川町72番地

明 超 署

- 1. 発明の名称
- 位子写真感光体 2. 特許請求の範囲
- 下記一般式(j) または(j)

R<sub>1</sub>
- C - CH<sub>2</sub> - 
N C R<sub>3</sub>
Y<sub>n</sub> g R<sub>3</sub>
N-N R<sub>4</sub>

(ただし、女中 R: は水素原子さたは炭素数 I ~3のアルキル基を扱わし; R: R: 及び R4 は、同一でもあるいは異なつていてもよく、それぞれ置換もしくは非量換のアルキル基、アラルキル基、アリール基さたは複素譲ぎあるいは水素原子を養わすが、 R: 及び B4 は同一環系を形成していてもよく; 又は虚換さたは非虚換の複素 現を構成する原子団を殺わし; Yは水素原子、

ヘロケン原子、炭素数1~3のアルキル茶、炭素数1~3のアルコキシ茶、水酸茶、ニトロ茶せたは産換もしくは非電換のアミノ茶を表わし; nは1または2である。)

で示される構造単位を主領中に含むビニル重合体 からなる感光層を有することを特徴とする電子写 実感光体。

- 3. 発明の詳細な説明
  - (発明の技術分野)

本発明は、カールソン方式に用いて有効な電子 写真感光体に関し、更に詳しくは、 光感度が優れ、 帯電特性。残留電位特性の安定性が良好で、 しか も、耐久性が優れた電子写真感光体に関する。

[発明の技術的智景とその問題点]

電子写真感光体の光導電ブロセスは、光電荷発生プロセスかよび電荷輸送ブロセスから成る。 従来電子写真感光体は上記の2つのブロセスを一個の物質でおこなり方法とそれぞれ別個の物質でかこなり方法とが知られている。

上記した2つの方法のうち、それぞれのブロセ

スを別個の物質でおこなり方法は、感光体に用いる材料の選択範囲が広がり、得られた感光体の感 度および受容異位等の電子写真特性がすぐれ、か つ感光体製造に際し、被膜物性等が使れた感光体 を製造することができるという利点を有する。

従来、この方法を用いた感光体としては、導性性支持体上に電荷発生物質として無足形セレンから成る気荷発生層を設け、その上にポリビニルカルパソールからなる電荷輸送層を設けた感光体がよく知られている。

#### (発明の概要)

本発明は、下記一般式(1)または(1)

#### (ただし、式中R1 は水素原子はたは炭素数 I

~3のアルキル基を扱わし; R2, R3 及び R4 は、同一でもあるいは異なつていてもよく、それぞれ度換もしくは非難換のアルキル基、アラルキル基、アリール基または複数のアルキル基系を形成していてもよく; Xは屋換きたは非量換の複楽を形成していてもよく; Xは屋換きたは非量換の複楽を解成する原子団を扱わし; Yは水素原子、 
次数1~3のアルコキン基、水配器、ニトロ器 
または配換もしくは非量換のアミノ甚を扱わし;

また、低行に対して、 で行いなどののののではない。。 5 ー 4 子位のの低にから。 5 ー 4 子位のの低になるのののではない。 5 ー 4 子位をおしているのではない。 5 ー 4 子位をない。 5 ー 4 子ののではない。 6 年 では、 6 年 では、 7 年 では、 8 年 では、

#### (発明の目的)

本発明は、上記した従来の電子写真感光体の欠点を解消し、光感度が優れ、光、熱、オゾンに対する安定性が高く、耐久性に富み、帯観特性・残留電位特性が優れていると共に、幾返し使用による諸特性の低下が小さい電子写真感光体の提供を目的とする。

#### nは1または2である。)

で示される解逸単位を主題中に有するビニル取合体を含有する感光階を設けたことを特徴とする電子写真感光体に関するものである。

本発明で言う電子写真感光体とは、導電性支持体の上に単一の光導電腦を設けた単層型感光体、あるいは電荷発生層及び電荷輸送層とからなる機能分離型感光体等の電子写真感光体である。

一般式(1)または⑪で示される協選単位を主知中
に有するビニル重合体(以下、特に断わらない股
り単に「ビニル重合体」と言う)からなる思光海
を有する電子写真感光体を適用できる好ま又に無
ないるでは、(1) 徴脂マトリックスに無科又はは
科を分散した感光体、(2) 電荷移動館体中に無役又はな必
した感光体、(4) 電荷移動館体中に無役又はなの
電荷発生材料を設加した感光体、(5) 複組となる
からなる共晶錯体と有機導電材料を主収分と
からなる共晶錯体とで変形をである。
との中で(4) ~(6) の

#### 特開昭61-296358(3)

感光体がより好ましい。(6)において上式で示されるヒドラゾン化合物を電荷輸送船に含有させた場合、預電能、繰返し特性が特に良好であるため、本発明を返用するに当つて、(6)の機能分離型感光体に本発明を選用した場合について述べる。

後記分離型電子写真感光体は、少なくとも導進 性支持体と電荷発生像と電荷輸送局とから成立3 脂構な体であり、導性性支持体の上に電荷発生局 又は電荷輸送層が低次費者されている。導電性支 持体への電荷発生局と電荷輸送層の積制廠序は格 別限を高めるという点からすると、導能性支持体と 電荷発生局と電荷輸送局とそこの順序で核局した 概念のものが好ましい。

本発明において使用される導館性支持体は、通常、電子写真感光体の導電性支持体として使用されているものであれば何であつてもよく、 格別制限されるものではない。 このよう な支持体としては、例えば、異ちゆう、 アルミニウム、 金、銀等

モノアン色素及びシスアン色素等のアンスを表表でシステンとのアンとは、インションのアンド等のアンドのない。インションのでは、インションのでは、オーノン類ない。インションのでは、インのでは、インションのでは、インションのでは、インションのでは、インションのでは、インのでは、インのでは、インのでは、インのでは、インのでは、インのでは、インのでは、インのでは、インのでは、インションのでは、イン

とのとき形成すべき電荷発生船の厚みは、電子 写真認光体として要求される帯電特性により適宜 決定されるが、通常は 0.1 ~ 5 Am 程度であると の金属材料; 前記金属の表面がブラスチックの薄膜で被役されたもの; 金属技優無、金属技優でラスチックシート或いはヨウ化アルミニクム、ヨウ化の変化のでは、酸化クコム又は酸化スズ等の導型 かできる。これらは、適当な厚さ、硬さ及び屈虫性を有する円筒状シートではとして使用され、支持体自身が導性を有するか、又はその表面が導性を有しているものであることが好ましい。

とのような導電性支持体の上に、後述する制荷 発生歴又は電荷輸送服を形成する。

電荷発生船を構成する物質としては、光を数収 して高い効率で電荷(キャリア)を発生する電荷 発生物質であれば、どのような物質でも使用する ことができる。

とのような関防発生物質としては、例えば、セレン及びセレン合金; Cds, CdSe, CdSe, CdSe, ZnO及び ZnS 等の無限光導電体;金属フタロシアニン及び無金数フタロシアニン節料;

とが好ましい。

をお、海税性支持体の上に電荷発生機を形成する際に、必要に応じて、海域性支持体と電荷発生 ほとの間に接着届を形成してもよい。接着原の物質としてはカセイン等従来よく使用されている物質を適用することができ、その厚みは 0-1~1 0 am 、好ましくは 0.5~2 am 程度である。

定荷輪送物を購取する物質としては、下配一般 式([) または(B)

(ただし、丈中 Ri は水素原子をたは終れ数 I ~ 3のアルキル茜を扱わし; Ri, Ri 及び Re は、阿一でもあるいは異なつていてもよく、それぞれ覚損もしくは非質徴のアルキル法、アラルキ

#### 特開昭61-296358(4)

ル茲、ブリール書きたは複名選をあるいは水果原子を表わすが、 Rs, Re は同一選系を形成 していてもよく; X は遊換または非登換の複葉選を構成する原子団を扱わし; Y は水素原子、ハロゲン原子、炭条数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素なしては登換もしくは非置換のアミノ基を扱わし; n は 1 または 2 である。)

で示される構造単位を主領中に有するピニル宣合 体を使用することができる。

一般式(!) または(!) で示される解逸単位にかける R1 の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基とは、メテル基、 エテル蒸またはプロビル基である。

Rz, Rz 及び Rz の アルキル 茜としては、メチル 苺、 ニテル苺、 ブロビル苺、 イソブロビル苺、 アナル苺、ベンテル苺、 ヘキシル 喜等を挙げることができる。 アラルキル 苺としては、ベンジル 苺、フェ ネテル苺、フェニルブロビル苺、フェニルアナル苺、ナフテルメテル苺等を挙げることができる。 アリール苺としては、フ

又、Yの炭素数I~3のTルキル勘とは、ノチル都、エチル甚、またはブロビル菌であり、炭素数I~3のTルコキシ苗とは、メトキシ基、エトキシ茜またはブロボキシ基である。

Ri,Re及びRiのアルキル基、アラルキル基、 アリール森主たは投業限益、Xの複素級を終成す る原子団もるいはYのアミノ基の散換基としては、 例えば、メテル基、エテル茲、プロビル五等のア

エニル苗、ナフテル盐、アントラセン族、フェナ ントレン共、テトラリン共、アポレン共、ピフェ ニレン葢、アセナフチレン葢、アセナフテン仏、 フルオレン芸、フルオランテン苗、トリフエニレ ン益、ピレン芸、クリセン基、ナフタセン芸、ピ セン基、ペリレン基、ペンプピレン基、ルビセン 茜、コロネン蓝、オパレン茜等を挙げるととがで きる。複衆選苗としては、ピロール承益、インド ール母店、インドリン母店、イソインドール母店、 カルパゾール選基、フラン改善、ペンソフラン段 茜、チオフェン母苗、ピラゾール母苗、ピラノリ ン虫苗、ペンソビラゾール母苗、イミダゾール貝 苔、イミダンリン選茄、ペンプイミダゾール製菇、 オキサゾール最苗、ペンソオキサゾール現益、ナ フトオキサゾール母苗、オキサゾリン領苗、チア ゾール母群、チアソリン母苗、ペンソチァソリン **泉蒸、トリアゾール塩蒸、ペンゾトリアゾール澄** 盖、オキサリアゾール滾蓋、チアリアゾール意蓋、 ペンソオキサリアソール 母基、 ペンソチアシアソ ール選基、テトラゾール銀基、ピリジン塩基、キ

ルキル薪:メチレン蒸、エチレン差、プロピレン 基等のアルキレン革;メトキシ薪、エトキシ岳等 のアルコキシ茲;フェノキシ芸等のアリールオキ ン基;塩米、臭素等のハロアン原子;シメチルア ミノ基、ジエテルアミノ基、エテルプチルアミノ 芸等のリアルキルアミノ基;リフェニルアミノ基 等のジアリールアミノ高にエテルフニニルアミノ 益都のアルキルアリールアミノ茲;メチルチオ益、 エチルチオ基等のアルキルデオ茲;ニトロ姦;シ アノ基:アミノ基:ヒドロキシル本:メチルエス テル芸、エチルエステル芸、フニニルニステル芸 等のエステル茲;フエゴルアミド葢、 ノメトャシ フェニルプミド茄等のアミド茄;ソ散換アミノ茜 く例えば、ソメナルアミノ茲、ジェチルアミノ茲、 **ソフテルアミノ益、メチルエテルアミノ茲、メテ** ルプチルアミノ益、ソアミルアミノ蘇等のソアル キルアミノ苗;ソベンジルアミノ盐、ソフェネチ **ルアミノ 监符のジアラルキルアミノ盗; ジフェニ** ルアミノ話、ソトリルアミノ蓝、ソキシリルアミ ノ盐等のジアリールアミノ盐)やアルコキシ苗

#### 特開昭61-296358(5)

(例えば、メトキシ苗、エトキシ苗、ブロポキシ エノキシ基、ナフトキシ茜)やアルキル差やニト ロ基ヤシアノあヤヒドロキシ蒔ヤアセテル货ヤハ ロゲンにより登換されてもよいフエニル基。 テル苗、アントラセン苗、フエナントレン茶、テ トラリン芸、アメレン苺、ピフエニレン店、アセ ナフチレン苗、アセナフテン苺、フルオレン萨、 フルオランテン茨、トリフェニレン甚、ピレン英、 茶、ペンゾビレン茶、ルビセン茶、コロネン茶、 オペレン基質のアリール券;2世換アミノ蒸(例 プチルアミノ苦、 ソアミルアミノ 恭等のジアルキ アミノ茜符のソアラルキルアミノ基;

アトキシ葢)やアリールオキシ菸(何えば、フェ ノキシ苔、ナフトキシ茶)ヤナルキル蒜ヤニトロ 苗やシアノ苗やヒドロキシ語やアセチル<u></u>苗やハロ ナンにより世典されてもよいペンジル苗、 チル基、フェニルブロビル苗、フェニルプチル ナフナルメチル益、ナフテルエチル益等のアラル キル茜苺を挙げることができる。

一般式(I) せたは(B) で示される構造単位の具体例 としては次のようたものを挙げることができる。

本発明で使用するビニル宣合体とは、一般式(I) または(II) で示される標準単位を1 極もしくは 2 極以上含む百合体あるいは一般式(I) または(II) で示される構造単位を1 概もしくは 2 秒以上及び他の構造単位を1 種もしくは 2 様以上含む共富合体である。

とこでいう他の構造単位としては、ビニル基を 有し、かつ、重合反応を行なうことができるもの であれば特に限定されたい。これに設当するもの としては、例えば、スチレンをよびその誘導体、 ビニルナフォレンをよびその誘導体、ビニルアン トフセンかよびその誘導体、ビニルアン リル酸系化合物アクリロニトリルかよびその高 体、塩化ビニリデンをよびその誘導体、塩化ビニル、 ・ た、セニリデンをよびその誘導体、塩化ビニル、 ・ た、塩化ビニリデンをよびその誘導体、塩化ビニル、 ・ た、塩化ビニル、フマル酸、マレイン酸系化合物。

一般式() または(D) で示される構造単位と他の構造単位との割合は、1:5~1:0.5 の範囲が好ましい。ニール重合体の製造方法としては、

(11 N-エテル-3-ビニルカル・ジール-] -カルペキンブルアとドーシフエニルとドラジン、 N-エテル-3-ビニルカル・ジール-1-カルペキンブルアとドーメテルフ にった ドラジン、

ゾナアゾイル)ヒドラ ジン等のヒドラ ジンと反 応をさせる、

(3) N-ビニルカルパゾール、N-エチル-3-ビニル-カルパゾール。

N・メチル・3・ビニルカルパゾール等の母核のみを有したモノマーを耐放重合等の重合方法により 重合を行い、ついでフリーデルクラフトアシル 化反応に代表される親電子付加アシル化反応を 行なわせた後、ヒドラツンと反応させる、等の 方法を載げることができる。

また、ピニル重合体を他のモノマーとの共富合体は、(I)~(3)で示したモノマー及び前述したスチレン、アクリル酸等のモノマーを通常の重合方法により共富合させた後、(I)~(3)の方法に従つて史に反応を行うことにより得ることができる。

このようにして得られたビニル重合体を使用して、 電荷輸送暦を形成する場合、 このビニル重合体は 1 重あるいは 2 種以上の混合系で使用することができる。また、 このビニル化合物に、 高分子化合物を添加して、 混合物としたものも、 使用す

N-エテル-3-ビニルカル・ジール-1-カルペテンブルアヒド-1-モンノテアゾール メチルヒドラソン、

N-ビニルカル・ゲール・3-12ルポキンプルゲヒド・j -ベングチブノールメチルヒドラゾン

N-ビニハクル・ジールー3-カルベテンブルチヒドーシフェニルとトラソン、

N-ビニルカル・ケール-3-カルロテンアルアとドーメテルフェニルとトランン

等のヒドラグン苗を有するモノマーを陪従重合。 乳化取合、無周取合等のラジカル塩合反応あるい はカテオン重合反応により重合する、

(2) N-エチル-3-ビニル-カルパゾール-1-カルポキシアルデヒド あるいはそのアセタール体もしくはソテオアセタ ール体.

N・ビェル・カルパソール・3・カルボキシアルアヒドあるいはそのアセタール体もしくはソテオアセタール体等の未保設或いは保護したホルミル蒸、カルギニル落又は、後にホルミル基、カルザニル基に変換可能な官託 落を有したモノマーを脅叛な合乳化重合、飛翔度合等のラジカル重合あるいはカチオン重合の方法により重合し、コいてソフェニルヒドラジン、メチルフェニルヒドラジン、1・メチル・1・(1・ベン

ることがてきる。

この場合のあ分子化合物としては、例えば、ポリカーボネイト、ポリエステルカーゴネイト、ポリステレカーゴネイト、ポリエステルカーゴネイト、ポリニール、カリン、ボリロニル共政合体、ステレントを放け、カール、カリントが放け、エボキンを指し、フェノールの間、ボリアリレートがよびアルキを告げると、上のの範囲で使用することが好ました。のものをはては、のことをはいる。

#### 特開昭61-296358(ア)

方法、例えば、スピンコーテイング法、引上げ法、 ローラ連布法、ドクタプレード歯布法等を使用す ることができる。

電荷輸送器の取みは、適常、5~100 am 程度とすることが好ましく、且つ、電荷発生度と記荷輸送器の合計の取みは100 am以下であることが好ましい。合計の厚さが100 am を超えると、形成された複数の可染性及び光感度が低下するからである。

(発明の実施例)

実施例1~6

アルミニウムが蒸着されたポリエテレンテレフ メレート初節体を導位性支持体として使用して、 そのアルミニウムが蒸着されている面に表に示す よりな世研発生物質を蒸着法又は窓布法により数 用させて表に示すような誤呼のは荷発生母を形成 した。

次いで、表に示すとおりの前述した一般式(I)または(I)で示される構造単位の具体例である(I)~ COの中から選ばれた構造単位を含むビニル重合体を

ほとんど異常が認められず帯域能、光感度、残留 電位等の変動が小さく耐疲労特性に使れていると とが判明した。

比較例1~2

表に示すとかりの電荷発生物質、電荷輸送物質、 あるいは電荷輸送物質と高分子化合物との混合物 を用いた他は、実施例と同様にして電子写真感光 体を作成した。

この電子写真感光体の帝軍能、光感度、暗滅衰率、残留無位を測定して表に示した。

この電子写真感光体を、熱、オゾン等発生環境下で、帯電、熱光を10,000回反復したところ、 帯電能、光感能、残留電位等の変動が認められ耐 疲労特性が実施例と比較して労つていた。

[発明の効果]

以上、突施例の結果から明らかなように、本発明の電子写真感光体は、暗波技事が少なく、帯電能が大きく優れた帯電特性を有すると共に、単級な光なが少なく優れた光感度特性を有するものである。又、本発明の電子写真感光体は、光、熱、

製造した。このビニル重合体は扱化示すそれぞれの化合物をトルエンに番解させた後、アゾ ビ スイソプチロニトリル (AIBN) を加え、約50℃で約5時間重合させて待た。

このビニル重合体、あるいはこれら表に示した あ分子化合物との機合物をメチルエチルケトンに 密解せしめて誘致した裕液を引き上げ法で改布し、 90℃で24時間乾燥させて表に示すとかりの歴 厚の電荷輸送層を形成することにより、本発明の 電子写真感光体を得た。

このようにして得られた電子写真点光体の符電能(符覧させたときの感光体表面電位の初期値が 1/2 に返費するのに必要なな光量)を測定して、その結果を表にした。また、電子写真感光体の略波姿率(暗中にかける感光体表面電位速変が急激に遅くなるところ)は表に示す如き結果となった。

との電子写真感光体を、熱、オゾン等発生環境 下で、帯観、算光を10,000回反復したところ、

オソンに対して安定性を有し、長時間の使用に懸しても安定した帯域特性、光感度特性及び残留電位特性を保持するものであり、使れた耐久性を有するものである。

# 特開昭61-296358(8)

	114. 荷秀		主局	医 析 軸 送 廖			1	
	品研究生物質	作权法	N N	超荷翰送物質	為分子化合物	<b>斯羅 (n)</b>	帝证(E(V)	光磁度 (luxac
奖施例1	角フタロシアニン	馬 雅	2000 Å	化合物 60		15	1500	3.1
. 2		金 布	2.5#	化合物 第	ポリカーギネイト	1 2	. 1700	3.0
, 3	クロルダイブンアルー	盎布	0.5#	化合物 (9)		1 7.	1800	1.7
• 4		<b>48.</b> All	0.44	化合物 00		1 5	1500	2.0
• 5	スレンプリリアント	<b>建</b> 布	1.8#	化合物 22	フェノキシ樹脂	14	1800	3.4
. 6	アルミクロルフタロ ツアニン	燕 鬼	1000 Å	化合物 (9)	ポリアリレート	17	1700	1.8
比较例 1	アルミクロルフタロ ツアニン	恶 宠	1500 Å	- フエニル・3 - ( p - ジェナルアミノステリル) - 5 - ( p - ジェナルアミノステリル) - 5 - ( p - ジェテルアミノフエニル) - 2 ロビラゾリン	フエノキン樹脂	1 1	0001	8.4
• 2	斜フタロシアニン	杰 粒	2200 Å			1 2	1100	13.5